



Attorney's Docket No. 035576/271448

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Hamada et al. Confirmation No.: 5854
Appl. No.: 10/706,600
Filed: 11/12/2003
For: COMPOSITION FOR FORMING POROUS FILM, POROUS FILM AND
METHOD FOR FORMING THE SAME, INTERLEVEL INSULATOR FILM, AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

June 25, 2004

Commissioner for Patents
P. O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of
Japanese priority Application No. 2002-329127, filed 11/13/2002.

Respectfully submitted,

Paul F. Pedigo
Registration No. 31,650

Customer No. 00826
Alston & Bird LLP
Bank of America Plaza
101 South Tryon Street, Suite 4000
Charlotte, NC 28280-4000
Tel Charlotte Office (704) 444-1000
Fax Charlotte Office (704) 444-1111

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with
sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to: Mail Stop Missing Parts, Commissioner
for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on June 25, 2004.

Grace R. Rippey



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: November 13, 2002

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2002-329127

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.
MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.

December 1, 2003

Commissioner,
Patent Office Yasuo IMAI
(seal)

Certificate No. 2003-3099028

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 1 1 月 1 3 日
Date of Application:

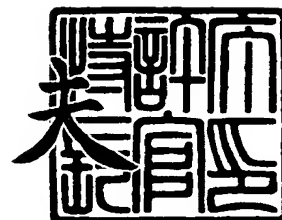
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7]

出 願 人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社
 松下電器産業株式会社

2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P021084

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C09D183/04
H01L 21/316

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区西九条春日町 1 9 松下電器産業株式会社 半導体事業本部プロセス開発センター内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

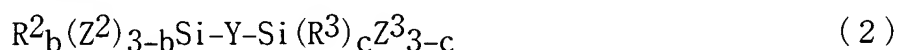
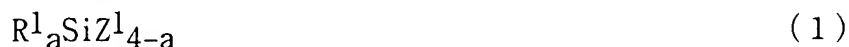
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、層間絶縁膜及び半導体装置

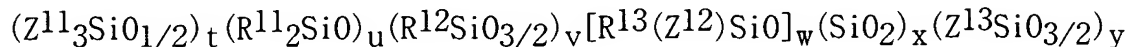
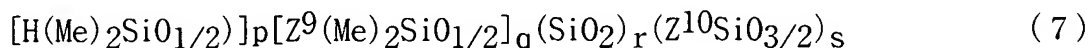
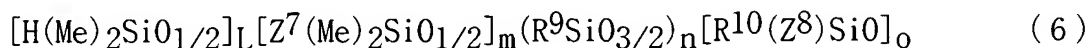
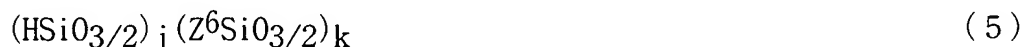
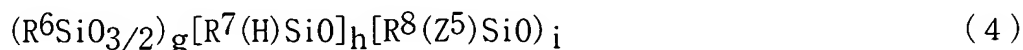
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) と (2) で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物とからなる一群から選ばれる一以上の化合物 100 重量部と、



(上式中、 R^1 と R^2 と R^3 は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 Z^1 と Z^2 と Z^3 は独立して加水分解性基を示し、 Y は独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数 1～6 のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、 a は独立して 0～3 の整数を表し、 b 及び c は独立して 0～2 の整数を示す。)

下記一般式 (3)～(8) で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤 0.1～20 重量部との混合物を、



(上式中、 Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$ は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、 e と f と g と h と i と j と k は独立して 0 以上 10 以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$ と、 $g + h + i \geq 4$ と、 $j + k \geq 4$ との関係を満たし、 L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は 0 以上 20 以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$ と、 $p + q + r + s \geq 4$ と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$ との関係を満たす。)

酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物。

【請求項 2】 さらに溶剤を含んでなる請求項 1 に記載の膜形成用組成物。

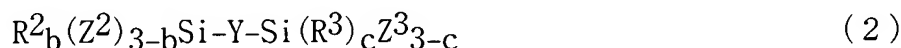
【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の多孔質膜形成用組成物を塗布する塗布工程と、該塗布工程により形成された塗布膜を多孔質にする多孔質化工程とを含む多孔質膜の製造方法。

【請求項 4】 上記多孔質化工程が、形成された塗布膜中の溶剤を揮発させるに十分な温度で第 1 の加熱処理を行った後、第 2 の加熱処理を行うことを特徴とする請求項 3 に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる多孔質膜。

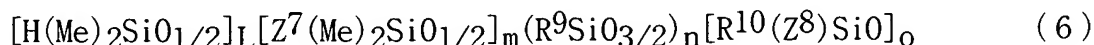
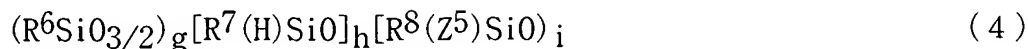
【請求項 6】 請求項 1 又は請求項 2 に記載の多孔質膜形成用組成物を用いて得られる層間絶縁膜。

【請求項 7】 下記一般式 (1) と (2) で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物とからなる一群から選ばれる一以上の化合物 100 重量部と、



(上式中、 R^1 と R^2 と R^3 は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 Z^1 と Z^2 と Z^3 は独立して加水分解性基を示し、 Y は独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数 1～6 のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、 a は独立して 0～3 の整数を表し、 b 及び c は独立して 0～2 の整数を示す。)

下記一般式 (3)～(8) で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤 0.1～20 重量部との混合物を、



$$[H(Me)_2SiO_{1/2}]_p[Z^9(Me)_2SiO_{1/2}]_q(SiO_2)_r(Z^{10}SiO_{3/2})_s \quad (7)$$

$$(Z^{11}_3SiO_{1/2})_t(R^{11}_2SiO)_u(R^{12}SiO_{3/2})_v[R^{13}(Z^{12})SiO]_w(SiO_2)_x(Z^{13}SiO_{3/2})_y \quad (8)$$

(上式中、Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$ は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、e と f と g と h と i と j と k は独立して 0 以上 10 以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$ と、 $g + h + i \geq 4$ と、 $j + k \geq 4$ との関係を満たし、L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は 0 以上 20 以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$ と、 $p + q + r + s \geq 4$ と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$ との関係を満たす。) 酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に含む半導体装置。

【請求項 8】 上記多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在する請求項 7 に記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成しうる膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法と製造された多孔質膜、及び多孔質膜を内蔵する半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路の高集積化の進展に伴い、金属配線間の寄生容量である配線間容量の増加に起因する配線遅延時間の増大が半導体集積回路の高性能化の妨げになっている。配線遅延時間は金属配線の抵抗と配線間容量の積に比例するいわゆる RC 遅延と呼ばれるものである。従って、配線遅延時間を小さくするためには、金属配線の抵抗を小さくするか又は配線間容量を小さくすることが必要である。配線間容量を低下させることで半導体装置はより高集積化しても配線遅延を引き起こさないため、高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることが可能になる。

【0003】

配線間容量を小さくする方法としては、金属配線同士の間に形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが考えられ、比誘電率の低い絶縁膜としては、従来のシリコン酸化膜に代えて多孔質膜が検討されている。比誘電率 2.0 以下を達成可能な膜で実用的な物としては多孔質膜が唯一の膜といえ、そこで種々の多孔質膜の形成方法が提案されている。

【0004】

第一の多孔質膜の形成方法としては、熱的に不安定な有機成分を含むシロキサンポリマーの前駆体を合成した後、その前駆体溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成し、その後熱処理を行って有機成分を分解、揮発させることによって、揮発した成分の後に多数の細孔を形成させるという方法がある。

【0005】

第二の多孔質の形成方法としては、シリカゾル溶液を基板上に塗布するか CVD 法を行うことによってウェットゲルを形成した後、溶剤置換などを行いながらこのウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を精密に制御することにより、体積収縮を抑制しながらシリカゾルの縮合反応を行わせ、多孔質を形成する方法が知られている。

【0006】

第三の多孔質の形成方法としては、シリカ微粒子の溶液を基板上に塗布して塗布膜を形成した後、塗布膜を焼き固めることによって、シリカ微粒子同士の間多数の細孔を形成する方法が知られている。

【0007】

さらに第四の方法として、特許文献 1 には、 $(A) R^{1'}_n Si(OR^{2'})_{4-n}$ ($R^{1'}$ と $R^{2'}$ は 1 価の有機基で n は 0 ~ 2 の整数) で表される成分と、(B) 金属キレート化合物、及び (C) ポリアルキレンオキサイド構造を有する化合物を含有することを特徴とする多孔質膜形成用組成物に関する提案がなされている。

【0008】

しかしながら、これらの方法にはそれぞれ大きな欠点がある。

すなわち、第一の多孔質の形成方法は、シロキサンポリマーの前駆体溶液を合

成する必要があるのではコストが高くなるという問題があると共に、前駆体溶液を塗布して塗布膜を形成するため、塗布膜中に残留するシラノール基の量が多くなるので、後に行われる熱処理工程において水分などが蒸発する脱ガス現象及び多孔質膜の吸湿に起因する膜質の劣化などの問題がある。

【0009】

また、第二の多孔質膜の形成方法は、ウェットゲルからの溶媒の蒸発速度を制御するために特殊な塗布装置が必要となるので、コストが高くなるという問題があると共に、細孔の表面に多数のシラノールが残留し、そのままでは吸湿性が高く膜質の著しい劣化が生じるため、表面のシラノールをシリル化するためがあるので、工程が複雑になるという問題もある。なお、ウェットゲルをCVD法により形成する場合には、半導体プロセスで通常用いられているプラズマCVD装置とは異なる特殊なCVD装置が必要になるので、やはりコストが高くなる。

【0010】

第三の多孔質膜の形成方法は、シリカ微粒子の堆積構造により決定されるため、細孔の径が非常に大きくなってしまうので、多孔質膜の比誘電率を2.0以下にすることが困難であるという問題がある。

【0011】

第四の方法の場合、(A)、(B)、(C)の三成分中(B)成分の金属キレート化合物は、(A)、(C)成分の相溶性を向上させ、硬化後の塗膜の厚さを均一にするために必要な成分であるが、成分を複雑化し、製造プロセスを複雑化し、コストも上昇させる要因となり好ましくない。即ち、キレートの成分なしで均一な溶液ができ、その硬化後の塗膜も平坦であるような材料の開発が望まれている。

【0012】

また、上記いずれの方法においても、形成された多孔質膜自体の力学的強度の低下が問題となっており、何とか実用レベルの強度を保つには、微細で均一な細孔径を持つ孔を、膜内に均一に分散させることが有効だとされている。

【0013】

以上のように、従来の材料では多孔質膜を形成する際に空孔径が大きくなって

しまうために低誘電率化が困難であるという問題を有していた。また、微細な空孔径を有する多孔質膜を形成するコストが高くなるという問題を有していた。さらに、従来の多孔質膜を半導体装置の多層配線に絶縁膜として組み込む場合に、半導体装置製造に必要な機械強度が得られないという問題を有していた。

このように、半導体装置の多層配線に絶縁膜として使用する多孔質膜の比誘電率が大きいと半導体装置の多層配線における RC 遅延の増大をもたらし、半導体装置の性能（高速、低消費電力）の向上が図れないという大きな問題があった。また、その多孔質膜の機械強度が弱いと半導体装置の信頼性が低下するという問題があった。

【0014】

【特許文献1】

特開 2000-44875 号公報

【特許文献2】

特開 2001-115028 号公報

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、多孔質膜の製造方法及び製造された多孔質膜を提供することを目的とする。また、本発明は、この多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供することを目的とする。

【0016】

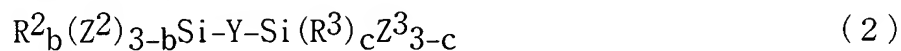
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、従来の検討からシリカ系の材料はシリカ前駆体となるアルコキシシラン加水分解物中に架橋の核となるような架橋剤を存在させることにより、膜の機械強度を向上させうるという知見を得ていた。特に構造をある程度制御された多官能性のシロキサンオリゴマーを架橋剤として添加することにより、ゲルの生成を引き起こすことなく膜形成用の塗布液を調整することが可能となることを見だし、本発明に至った。膜の強度を上げることにより、焼成プロセスにより形成された細孔が後続の熱処理工程などを通じて安定に保持され、低誘電率膜

を安定に製造することが可能となった。架橋剤の添加はほかのアルコキシシランと同時に加えて共加水分解を行ってもよいし、あらかじめアルコキシシランを加水分解した溶液に後で添加してもよい。この際、添加する架橋剤の構造が十分な規則性を有していないと加水分解工程においてゲルを生じ、安定な塗布用組成物を得ることができない。これらの架橋剤の製造方法は特に限定はないが、規則性を向上させるために、Si-H結合を含有する前駆体を製造し、その後脱水素反応により加水分解性基を導入することができる。あるいはSi-H結合含有化合物のまま反応系内に導入し、アルカリ触媒等により脱水素縮合反応をさせることにより架橋剤として使用することもできる。

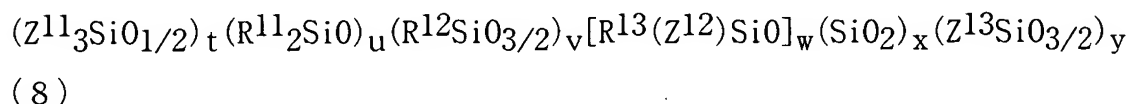
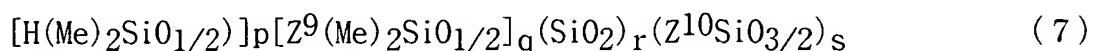
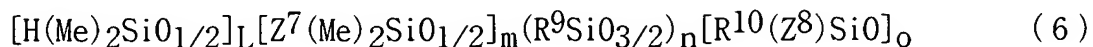
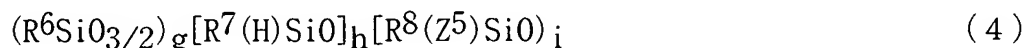
【0017】

本発明は、下記一般式(1)と(2)で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物からなる一群から選ばれる一以上の化合物を100重量部と、



(上式中、 R^1 と R^2 と R^3 は独立して置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、 Z^1 と Z^2 と Z^3 は独立して加水分解性基を示し、 Y は独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数1～6のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、 a は独立して0～3の整数を表し、 b 及び c は独立して0～2の整数を示す。)

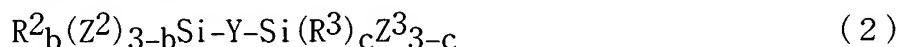
下記一般式(3)～(8)で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤0.1～20重量部との混合物を、



(上式中、Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$ は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、e と f と g と h と i と j と k は独立して 0 以上 10 以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$ と、 $g + h + i \geq 4$ と、 $j + k \geq 4$ との関係を満たし、L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は 0 以上 20 以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$ と、 $p + q + r + s \geq 4$ と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$ との関係を満たす。) 酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物を提供する。

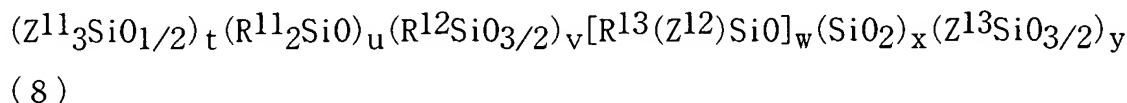
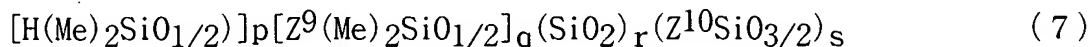
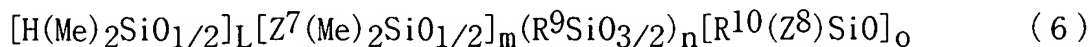
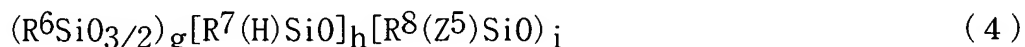
【0018】

また、本発明は、下記一般式 (1) と (2) で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物とからなる一群から選ばれる一以上の化合物 100 重量部と、



(上式中、 R^1 と R^2 と R^3 は独立して置換又は非置換の 1 価炭化水素基を示し、 Z^1 と Z^2 と Z^3 は独立して加水分解性基を示し、Y は独立して酸素原子とフェニレン基と炭素原子数 1 ～ 6 のアルキレン基とからなる一群から選ばれ、a は独立して 0 ～ 3 の整数を表し、b 及び c は独立して 0 ～ 2 の整数を示す。)

下記一般式 (3) ～ (8) で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤 0.1 ～ 20 重量部との混合物を、



(上式中、Me はメチル基を表し、 $R^4 \sim R^{13}$ は独立して置換又は非置換の 1 価

炭化水素基を示し、 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、 e と f と g と h と i と j と k は独立して0以上10以下の整数であるが、 $e + f \geq 3$ と、 $g + h + i \geq 4$ と、 $j + k \geq 4$ との関係を満たし、 L と m と n と o と p と q と r と s と t と u と v と w と x と y は0以上20以下の整数であるが、 $L + m + n + o \geq 4$ と、 $p + q + r + s \geq 4$ と、 $t + u + v + w + x + y \geq 3$ との関係を満たす。) 酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる多孔質膜形成用組成物を用いて形成された多孔質膜を内部に備える半導体装置を提供する。本発明の半導体装置において、具体的には、多層配線の絶縁膜として上記多孔質膜が使用される。

このようにすると、機械強度を確保した上で多孔質膜の吸湿性が低減されるため低誘電率の絶縁膜を内蔵した半導体装置が実現される。絶縁膜の低誘電率化により、多層配線の周囲の寄生容量は低減され、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が達成される。

また、本発明の半導体装置において、多孔質膜が、多層配線の同一層の金属配線間絶縁膜、又は、上下金属配線層の層間絶縁膜に存在することが好ましい。このようにすると、高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置が実現される。

【0019】

【実施の形態】

本発明に用いられる一般式(1)の加水分解性ケイ素化合物において、 R^1 は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基である。具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、sec-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、ベンジル基などが挙げられる。

【0020】

一般式(1)中、 Z^1 は、1価の加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。ハロゲンの具体例としては、塩素、臭素、ヨ素などであり、アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキ

シ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、イソプロペノキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。アミノ基の例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基など、アシル基としては、アセトキシ基、ベンゾキシ基などが挙げられる。一般式(1)中、 a は0～3の整数であり、 $a=1$ の場合は、T単位、 $a=0$ の場合はQ単位となる。

【0021】

一般式(1)のシラン化合物の例としては、四塩化珪素、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルクロロシラノール、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプロペノキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、2-エチルヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ブチルジメチルメトキシシラン、メチルトリアミノシラン、ジメチルビス(ジメチルアミノ)シラン、ヘキサメチルジシラザン、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、トリメチルベンゾキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0022】

一般式(2)の加水分解性ケイ素化合物において、 R^2 と R^3 は置換基を有してもよい1価の炭化水素であり、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。 R^2 と R^3 の具体例としては、 R^1 で例示されたものと同様である。

【0023】

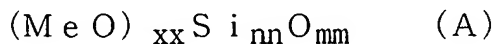
一般式(2)の加水分解性ケイ素化合物において、 Z^2 と Z^3 は、1価の加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。 Z^2 と Z^3 の具体例としては、 Z^1 で例示されたものと同様である。

【0024】

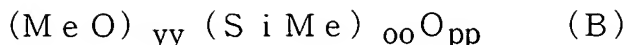
一般式(2)のケイ素化合物の例としてはヘキサクロロジシロキサン、ビス(トリクロロシリル)メタン、1,2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリクロロシリル)フェニレン、ヘキサメトキシジシロキサン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)フェニレン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)フェニレン、ヘキサエトキシジシロキサン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)フェニレン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,6-ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリエトキシシリル)フェニレン、1,2-ジメチルトトラメトキシジシロキサン、1,4-ビス(メチルジメトキシシリル)フェニレン、ビス(メチルジメトキシシリル)メタン、1,2-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、1,6-ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(メチルジメトキシシリル)フェニレン、1,2-テトラメチルジメトキシジシロキサン、1,4-ビス(ジメチルメトキシシリル)フェニレン、ビス(ジメチルメトキシシリル)メタン、1,2-ビス(ジメチルメトキシシリル)エタン、1,6-ビス(ジメチルメトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(ジメチルメトキシシリル)フェニレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0025】

本発明の組成物では、一般式(1)と(2)で表される加水分解性ケイ素化合物の一部を加水分解縮合した生成物を用いることもできる。一部とは、例えばテトラメトキシシランの代わりにテトラメトキシシランの部分加水分解物として下式(A)の化合物や、メチルトリメトキシシランの代わりにメチルトリメトキシシランの部分加水分解物として下式(B)の化合物を使用することを示す。



(上式中、nnは2～20の整数を表し、mmは1～30の整数を表し、 $2nn+2 \geq xx+2mm$ の関係を満たす。)



(上式中、ooは2～20の整数を表し、ppは1～30の整数を表し、 $2oo + 2 \geq yy + oo + 2pp$ の関係を満たす。)

また、この際の加水分解の条件は特に規定されないが、本発明の用途として電子材料向けの材料であることから、塩基触媒として金属化合物の使用は好ましくない。また、後に示す本発明の共加水分解の際に用いる触媒に悪影響を与えないようなものが好ましく、例えばアルコール溶媒中無触媒や、0.01Nの希塩酸で加水分解した後、中和処理してあることが好ましい。

本発明は、加水分解性ケイ素化合物の加水分解／縮合時に触媒を使用することができる。触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸などの有機酸、アンモニア、有機アミン類などの塩基触媒などが使用できる。

【0026】

これらの加水分解性ケイ素化合物はシリカ質絶縁膜用の塗布用組成物の原料としてすでに広く利用されており、例えば特許文献2にはこれらの化合物をアルカリ性化合物存在下に加水分解、縮合させることにより、低比誘電性及び機械強度に優れたシリカ系皮膜が形成可能な膜形成用組成物を提供することができるとしている。しかし、さらに低誘電率化を押し進める上で、空孔の導入率を上げていくためには、機械強度のさらなる向上が求められている。本発明は構造の制御された架橋剤を添加し、縮合させることにより、多孔質膜を形成する個々のビルディングブロックを強固に結合させ、機械強度の向上を図るものである。

【0027】

本発明では、加水分解性ケイ素化合物とともに、下式の(3)～(8)で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーを架橋剤として用いる。

$R^4 \sim R^{13}$ は、置換又は非置換の1価炭化水素基を示し、好ましくは置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を表し、置換基を有することができる。 $R^4 \sim R^{13}$ の具体例としては、 R^1 で例示されたものと同様である。 $Z^4 \sim Z^{13}$ は独立して加水分解性基を示し、ハロゲン、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基などである。 $Z^4 \sim Z^{13}$ の具体例とし

ては、 Z^{14} で例示されたものと同様である。

【0028】

構造に規則性を持つ架橋剤は、例えば $Si-H$ 含有の加水分解性ケイ素化合物の加水分解物をあらかじめ形成しておき、その後 $Si-H$ 結合の全部又は一部を加水分解性基に置換する等の方法により製造することができる。

【0029】

一般式 (3) のケイ素化合物の例としては、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリメトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリエトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラメトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7-テトラメチル-1, 3, 5, 7-テトラエトキシシクロテトラシラン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチル-1, 3, 5, 7, 9-ペンタメトキシシクロペンタシロキサンなどが挙げられる。

【0030】

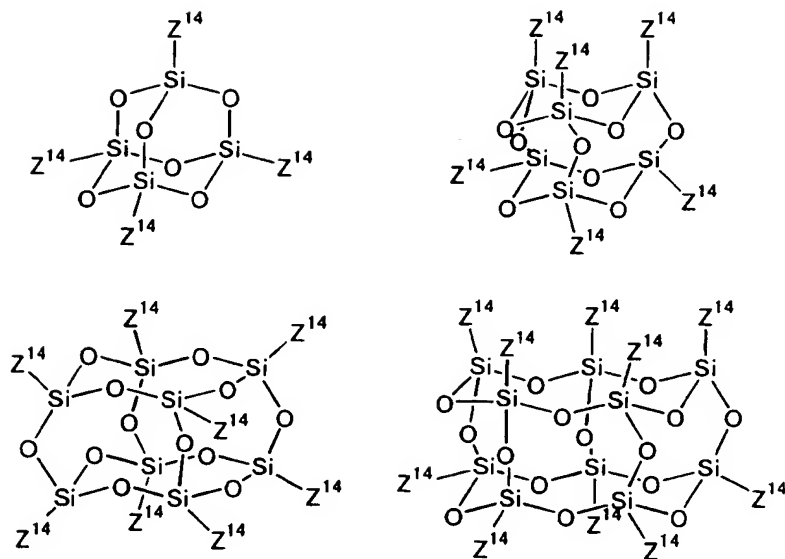
一般式 (4) のケイ素化合物の例としては、一般式 (3) で示される化合物が一部加水分解縮合した形の化合物が挙げられる。

【0031】

一般式 (5) のケイ素化合物の例としては、下式に示すような多面体型のケイ素化合物誘導体などが挙げられる。なお、式中、 Z^{14} は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数 1~7 のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数 1~7 のアルキルアミノ基、又は炭素原子数 1~7 のジアルキルアミノ基を示す。

【0032】

【化1】



【0033】

一般式(6)のケイ素化合物の例としては、分岐状シロキサン類が挙げられ、具体例としてはトリス(ジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(メトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(エトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(n-プロポキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(i-プロポキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(n-ブトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(i-ブトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(t-ブトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(sec-ブトキシジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(アミノジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルアミノジメチルシロキシ)メチルシラン、1, 1, 3, 3-テトラキス(ジメチルシロキシ)-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシジメチルシロキシ)-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス(エトキシジメチルシロキシ)-1, 3-ジメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラキス(ジメチルアミノジメチルシロキシ)-1, 3-ジメチルジシロキサンなどが挙げられる。

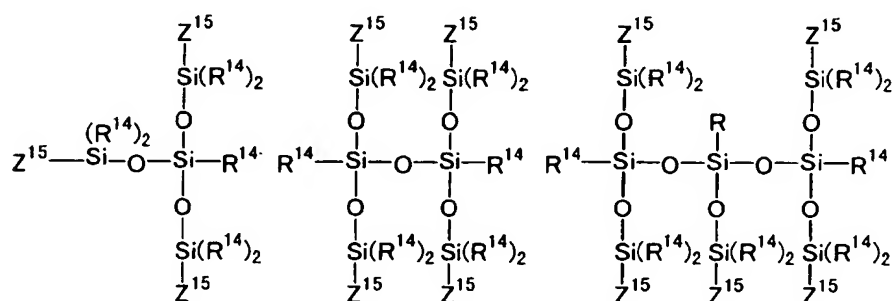
【0034】

一般式(6)の例を化学式を用いて以下に示す。式中、Z¹⁵は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数1~7のアルコキシ基、アミノ基、炭素

原子数 1～7 のアルキルアミノ基、又は炭素原子数 1～7 のジアルキルアミノ基を示し、 R^{14} は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数 1～7 の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を示す。

【0035】

【化 2】



【0036】

一般式 (7) のケイ素化合物の例としては、分岐状シロキサン類が挙げられ、具体例としてはテトラキス (ジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (メトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (エトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (n-プロポキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (i-プロポキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (n-ブトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (i-ブトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (t-ブトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (sec-ブトキシジメチルシロキシ) シラン、テトラキス (ジメチルアミノジメチルシロキシ) シラン、ヘキサキス (ジメチルシロキシ) ジシロキサン、ヘキサキス (メトキシジメチルシロキシ) ジシロキサン、ヘキサキス (ジメチルシロキシ) シクロトリシロキサン、ヘキサキス (メトキシジメチルシロキシ) シクロトリシロキサン、オクタキス (ジメチルシロキシ) シクロテトラシロキサン、オクタキス (メトキシジメチルシロキシ) シクロテトラシロキサンなどが挙げられる。

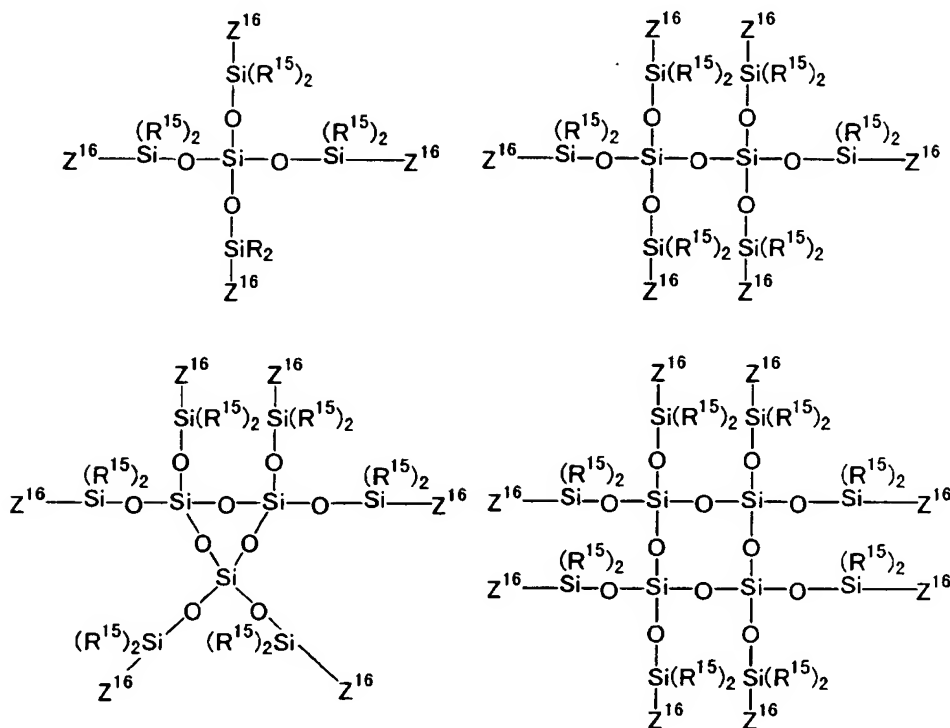
【0037】

一般式 (7) の例を化学式で表したものを以下に示す。なお、式中、 Z^{16} は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数 1～7 のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数 1～7 のアルキルアミノ基、又は炭素原子数 1～7 のジアル

キルアミノ基を示し、 R^{15} は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を示す。

【0038】

【化3】



【0039】

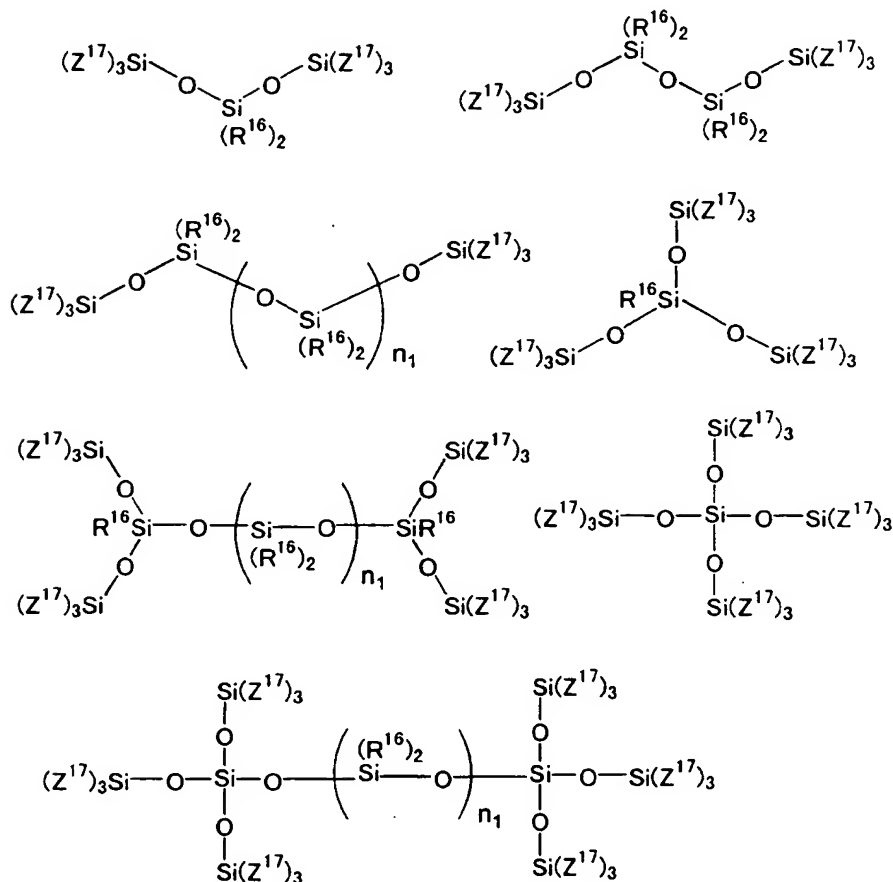
一般式(8)のケイ素化合物の例としては、末端官能性シロキサン類が挙げられ、具体例としては1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサメトキシジメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサエトキシジメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 7, 7, 7-ヘキサメトキシテトラメチルテトラシロキサン、トリス(トリメトキシシロキシ)メチルシラン、テトラキス(トリメトキシシロキシ)ジシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラキス(トリメトキシシロキシ)ジメチルトリシロキサン、テトラキス(トリメトキシシロキシ)シラン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサキス(トリメトキシシロキシ)ジメチルトリシロキサンなどが挙げられる。

【0040】

一般式(8)の例を化学式で表したものを以下に示す。なお、式中、 Z^{17} は、独立して同じでも異なってもよい、水素、炭素原子数1～7のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～7のアルキルアミノ基、又は炭素原子数1～7のジアルキルアミノ基を示し、 R^{16} は、独立して同じでも異なってもよい、置換基を有してもよい炭素数1～7の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアリール基を示す。また、式中、 n_1 は、独立して同じでも異なってもよい、0又は20以下の整数を示す。

【0041】

【化4】



【0042】

これらの化合物はそれぞれ $Si-H$ を金属触媒やアルカリ存在下でアルコール等と反応させることによりその一部又は全部を加水分解性のアルコールに変換することができる。あるいはアルカリ触媒での縮合反応においてはそのまま反応系

内に導入して *in situ* に加水分解性基の導入と架橋反応を同時に行うこともできる。

これらの架橋剤は多官能性でありながら規則構造を持つために架橋反応中のゲル化を起こしにくく、組成物の保存安定性も優れている。

【0043】

架橋剤は、一般式(1)及び(2)の加水分解性ケイ素化合物の加水分解物100重量部に対して0.1～20重量部、好ましくは1～10重量部、より好ましくは2～5重量部を添加する。添加する時期は加水分解性ケイ素化合物と同時に仕込んで共加水分解／縮合することもできるし、加水分解性ケイ素化合物の加水分解／縮合反応がある程度進行した段階で添加することもできる。

【0044】

これらの架橋剤を添加することにより、塗布、焼成後のシリカ質多孔質膜の機械強度が飛躍的に向上した。また、同じ組成で架橋剤を添加しないで作成した焼成膜に比較すると比誘電率も若干ながら低下した。

【0045】

これらシラン化合物は、加水分解縮合して重合体溶液とする。これらシラン化合物は、好ましくは、酸を触媒として酸性条件下、水の存在下加水分解縮合して重合体溶液とする。その際に用いられる酸としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのスルホン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、シュウ酸、マロン酸、フマル酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸、リンゴ酸などの有機酸及びリン酸等が挙げられる。加水分解のための水は、好ましくは、シラン化合物を完全に加水分解するために必要なモル数の0.5～500倍量、より好ましくは10～100倍量が用いられる。

また、重合体溶液の合成はアルカリ条件でも行うことができ、この場合に用いる塩基としては、アンモニア、エチルアミン、プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等のアミン類や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物等が挙げられる。

なお、一般式(1)のシラン化合物を加水分解縮合して重合体溶液とする場合、水以外にもシラン化合物のアルコキシ基に対応するアルコール等の溶媒を含むことができ、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、シクロヘキサノン等が挙げられる。水以外の溶媒の添加量は、シラン化合物の重量に対して、好ましくは1~100倍重量、より好ましくは5~20倍重量である。

【0046】

これらシランの加水分解縮合反応は通常の加水分解縮合反応に用いられる条件下で行われるが、反応温度としては通常0℃から加水分解縮合によって生成するアルコールの沸点の範囲であり、好ましくは室温から60℃である。

反応時間は特に限定されないが、通常10分から18時間であり、さらに好ましくは30分から3時間程度行われる。

一般式(1)のシラン化合物から得られる重合体の好ましい重量平均分子量としては、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(GPC)を用いポリスチレン換算では、1,000~50,000,000である。

【0047】

本発明の組成物は、溶媒に希釈して使用することができる。好ましい溶媒としては、脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒、含硫黄系溶媒等を挙げることができる。溶媒は、1種又は2種以上を混合して使用することができる。

【0048】

脂肪族炭化水素系溶媒としては、n-ペンタン、i-ペンタン、n-ヘキサン、i-ヘキサン、n-ヘプタン、2,2,2-トリメチルペンタン、n-オクタン、i-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等である。

【0049】

芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、n-プロピルベンゼン、i

ープロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、i-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、i-プロピルベンゼン、n-アミルナフタレン等である。

【0050】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、トリメチルノナン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタジオン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオン等である。

【0051】

エーテル系溶媒としては、エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテル、ジプロピレングリコールジブチルエーテル等である。

【0052】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、酢酸エチル、 γ -ブチロラ

クトン、 γ -バレロラクトン、酢酸 *n*-プロピル、酢酸 *i*-プロピル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*-ブチル、酢酸 *sec*-ブチル、酢酸 *n*-ペンチル、酢酸 3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸 2-エチルブチル、酢酸 2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸 *n*-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル等である。

【0053】

含窒素系溶媒としては、*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドン等である。

【0054】

含硫黄系溶媒としては、硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフェン、テトラヒドロチオフェン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトン等である。

【0055】

以上にあげた溶媒を用いて希釈、又は溶媒置換を行い、溶質の濃度を制御し、塗布することで、任意の膜厚の薄膜が形成可能になる。この際、希釈に用いる溶媒の量としては、溶質重量に対して、好ましくは2～500倍重量であり、さらに好ましくは5～50倍重量である。

【0056】

本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板に塗布し、塗膜を形成する。ここで本発明の組成物を塗布することができる基板としては半導体、ガラス、セラミック、金属などが挙げられ、塗布方法としては通常の半導体装置製造で用いられる方法であればどんな方法でも用いることができるが、例えばスピコート、スキャンコート、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。ここで、形成する塗膜の厚さは層間絶縁膜の場合で通常 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ である。次いで、形成された塗膜を加熱するが、これは通常プリベークと呼ばれる工程で塗布液中の溶剤を蒸発させ、塗布膜の形状を固定化することを目的とする。このときの加熱温度は塗布液中の溶媒を蒸発させるのに十分な温度が用いられる。

【0057】

このようにして形成した膜を、第2段の焼成を行い、縮合、シリカ骨格形成を完結させる。

この方法としては、第1段の加熱に $80 \sim 250^\circ\text{C}$ 、第2段の加熱に $150 \sim 450^\circ\text{C}$ を用いることが好ましく、これによって本組成物の場合、細孔を有する多孔質膜となる。加熱時間は、第1段は好ましくは 0.1 分～1時間程度であるが、より好ましくは1～5分である。第2段の加熱は好ましくは1分～1時間程度、より好ましくは1～5分であるが、熱分解残渣をより確実に除去するためにさらに第3段の $400 \sim 500^\circ\text{C}$ の焼成を1時間程度加えることが好ましい。加熱温度が低すぎると、シリカの架橋が十分に進行せず、硬化不十分で機械強度が小さな膜しか形成できず、また高すぎる温度は、ケイ素上の有機基成分の分解をもたらす、やはり膜強度の低下をもたらすと共に、半導体装置製造プロセスに適合しない。

【0058】

この加熱の時の雰囲気としては大気中で行った場合と不活性ガス雰囲気で行った場合、膜の細孔の分布及び機械強度に差異が生じるが、これを制御することで膜物性の制御が可能であり、どのようなものであっても用いることができ、限定されない。

不活性ガスとしては窒素ガス、アルゴンガスなどを挙げることができる。本発

明において、不活性ガスは酸素濃度が例えば 5 p p m 以下の値となるように使用することが好ましく、このような不活性ガス中で加熱することにより、酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【 0 0 5 9 】

また、本発明の膜の製造方法において、減圧状態で第 2 段の加熱を行うことにより、加水分解性成分の分解、揮発を促進すると共に酸素の影響を排して、得られる膜の誘電率をより低い値とすることができる。

【 0 0 6 0 】

本発明の組成物を本発明の方法によって加熱して得られた膜は、通常 1 0 0 n m 以下の細孔を有し、空隙率は 5 ～ 7 0 % である。また膜の比誘電率は、通常 2 . 7 ～ 1 . 2 、好ましくは 2 . 5 ～ 1 . 2 である。そして膜の機械強度（エラスティックモジュラス）は 5 G P a 以上となった。従って、本発明の膜は絶縁膜として好適であり、特に高集積回路の層間絶縁膜に適している。

【 0 0 6 1 】

本発明の多孔質膜は、特に半導体装置における配線の層間絶縁膜として好ましい。半導体装置は、高集積化しても配線遅延を引き起こさなくするには、配線容量を小さくすることが必要となる。これを達成するための種々の手段が考えられているが、金属配線同士の間形成される層間絶縁膜の比誘電率を低くすることもその一つである。本発明の多孔質膜形成用組成物を用いて層間絶縁膜を製造すると、半導体装置の微細化と高速化が可能になり、さらに消費電力も小さく抑えることができる。

なお、低誘電率化するために膜に空孔を導入し多孔質とした場合、膜を構成する材料の密度が低下するため、膜の機械的な強度が低下してしまうという問題がある。機械的な強度の低下は、半導体装置の強度自体に影響を及ぼすのみならず、製造プロセスにおいて通常用いられる化学的機械研磨のプロセスにおいて十分な強度を有しないために剥離を引き起こすという問題がある。特に、本発明に係る多孔質膜を半導体装置の多層配線における層間絶縁膜として用いる場合には、多孔質膜でありながら大きな機械強度を有するためにこのような剥離を引き起こさず、製造された半導体装置の信頼性が大幅に改善される。

【0062】

本発明の半導体装置の実施形態について説明する。図1は、本発明の半導体装置の一例の概念断面図を示す。

図1において、基板1は、Si基板、SOI（Si・オン・インシュレータ）基板等のSi半導体基板であるが、SiGeやGaAs等々の化合物半導体基板であってもよい。層間絶縁膜として、コンタクト層の層間絶縁膜2と、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17と、ビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16を示す。最下層の配線層の層間絶縁膜3から最上層の配線層の層間絶縁膜17までの配線層を順に略称でM1、M2、M3、M4、M5、M6、M7、M8と呼ぶ。最下層のビア層の層間絶縁膜4から最上層の配線層の層間絶縁膜16までのビア層を順に略称でV1、V2、V3、V4、V5、V6、V7と呼ぶ。いくつかの金属配線には18と21～24の番号を付したが、番号が省略されていてもこれらと同じ模様の部分は金属配線を示す。ビアプラグ19は、金属により構成される。通常、銅配線の場合には銅が用いられる。図中、番号が省略されていても、これと同じ模様の部分はビアプラグを示している。コンタクトプラグ20は、基板1の最上面に形成されたトランジスタ（図示外）のゲートあるいは基板へ接続される。このように、配線層とビア層は交互に積み重なった構成となっており、一般に、多層配線とはM1から上層部分のことを指す。通常、M1～M3をローカル配線、M4とM5を中間配線あるいはセミグローバル配線、M6～M8をグローバル配線と呼ぶことが多い。

【0063】

本発明の半導体装置は、配線層の層間絶縁膜3、5、7、9、11、13、15、17、及びビア層の層間絶縁膜4、6、8、10、12、14、16の少なくとも1以上の絶縁膜に、本発明の多孔質膜を用いたものである。

例えば、配線層（M1）の層間絶縁膜3に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線21と金属配線22の間の配線間容量が大きく低減できる。また、ビア層（V1）の層間絶縁膜4に本発明の多孔質膜を用いている場合、金属配線23と金属配線24の間の配線間容量を大きく低減することができる。このように、配線層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、同一層の金属配線

間容量を大きく低減できる。また、ビア層に本発明の低比誘電率を有する多孔質膜を用いると、上下金属配線の層間容量を大きく低減できる。したがって、すべての配線層及びビア層に本発明の多孔質膜を用いることにより、配線の寄生容量を大きく低減できる。本発明の多孔質膜を配線の絶縁膜として使用することにより、従来問題となっていた多孔質膜を積層形成して多層配線を形成する際の多孔質膜の吸湿による誘電率の増大も発生しない。その結果、半導体装置の高速動作及び低消費電力動作が実現される。

また、本発明の多孔質膜は、機械強度が強いため、半導体装置の機械強度が向上し、その結果半導体装置の製造上の歩留まりや半導体装置の信頼性を大きく向上させることができる。

【0064】

【実施例】

以下、製造例と実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

製造例 1～6

300mlのフラスコにテトラメトキシシラン3.33gとメチルトリメチルシラン2.50gの混合物とエタノール溶媒100ml、純水53.3g及び25%アンモニア水0.83gを仕込み、60℃にて3時間混合した。次いで、表1に示す架橋剤を0.25gとプロピレングリコールプロピルエーテル33gを添加し、さらに1時間反応を継続した。次いで、溶媒のエタノール、加水分解で生成したメタノール及び水を60℃にて5.3kPaの条件下で減圧留去し、残留物に適宜プロピレングリコールプロピルエーテル（PNP）を添加し、NV8%の溶液を得た。なお、NV8%は、400℃にて1時間焼成後のシリカ成分換算で8%となる濃度である。

【0065】

【表 1】

製造 例	加水分解性ケイ素化合物		架橋剤						アモニア水 (g)	PnP **(g)
	Si(OMe) ₄ (g)	MeSi(OMe) ₃ (g)	LS-8680 *(g)	H4 (g)	T ^H -8 (g)	M ^H 3T (g)	M ^H 4Q (g)	Siloxane-A (g)		
1	3.33	2.50	0.25						0.83	33.3
2	3.33	2.50		0.25					0.83	33.3
3	3.33	2.50			0.25				0.83	33.3
4	3.33	2.50				0.25			0.83	33.3
5	3.33	2.50					0.25		0.83	33.3
6	3.33	2.50						0.25	0.83	33.3
7	3.33	2.50							0.83	33.3

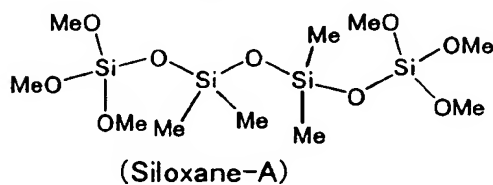
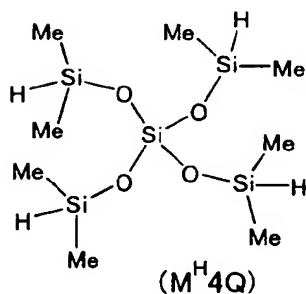
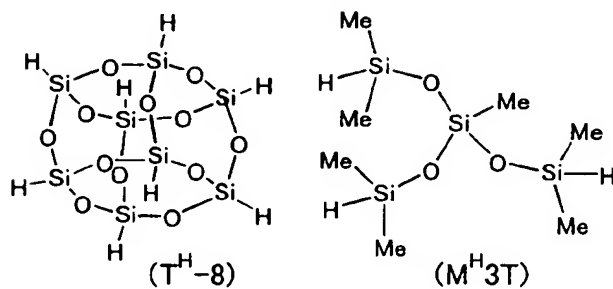
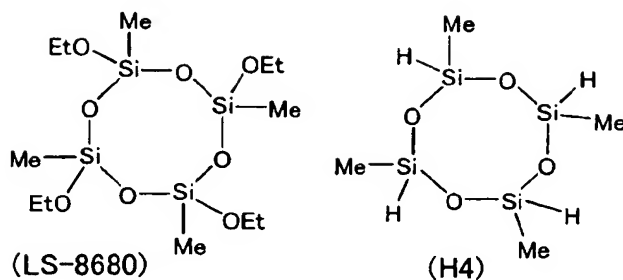
* LS-8680は信越化学社製のグレード名である。

** PnPはプロピレングリコールプロピルエーテルの略である。

【0066】

使用した架橋剤の化学式を以下に示す。

【化5】



【0067】

実施例 1～7

表1に示すように製造例で示した組成物を用いて、シリコンウェハー上にスピ
ン塗布後、120℃で2分間プリベークし、溶剤の除去を行った後、230℃で
3分加熱し、さらに窒素気流中で425℃1時間焼成を行うことにより焼成膜の
熟成を行った。

得られた膜の評価を行った。膜厚の測定にはエリプリメーターを用いた。比誘
電率は日本SSM；ソリッドステートメジャーメンツ社製水銀プローブ495C

Vシステムを用いて測定した。ハードネスとモジュラスは、東陽テクニカ；MTS社製ナノインデントアーSA2を用いて評価した。評価結果を表2に示す。

【0068】

比較例1

架橋剤を添加しないことを除き、同じ仕込み、反応条件で製造した製造例7を用いて製膜したシリカ多孔質膜の物性を表2に示す。

【0069】

【表2】

	組成物	膜の評価結果				
		屈折率	膜厚 (Å)	比誘電率	ハードネス (GPa)	モジュラス (GPa)
実施例1	製造例1	1.2523	4543	2.13	0.53	5.9
実施例2	製造例2	1.2612	4789	2.12	0.54	6.1
実施例3	製造例3	1.2557	4438	2.15	0.54	6.1
実施例4	製造例4	1.2347	4489	2.17	0.52	5.8
実施例5	製造例5	1.2478	4327	2.18	0.52	5.9
実施例6	製造例6	1.2385	4228	2.14	0.51	5.4
比較例1	製造例7	1.257	4512	2.20	0.42	4.1

【0070】

【発明の効果】

本発明の組成物は保存安定性に優れ、これを用いることによって、多孔質で低誘電率でありながら、平坦で均一であると共に誘電率が小さく、しかも機械的な強度も大きい半導体装置の製造に用いるとき層間絶縁膜として最適な膜を形成することが可能になる。また、本発明の組成物から形成される多孔質膜を多層配線の絶縁膜として使用することにより、高性能かつ高信頼性を有する半導体装置を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の半導体装置の一例の概略断面図である。

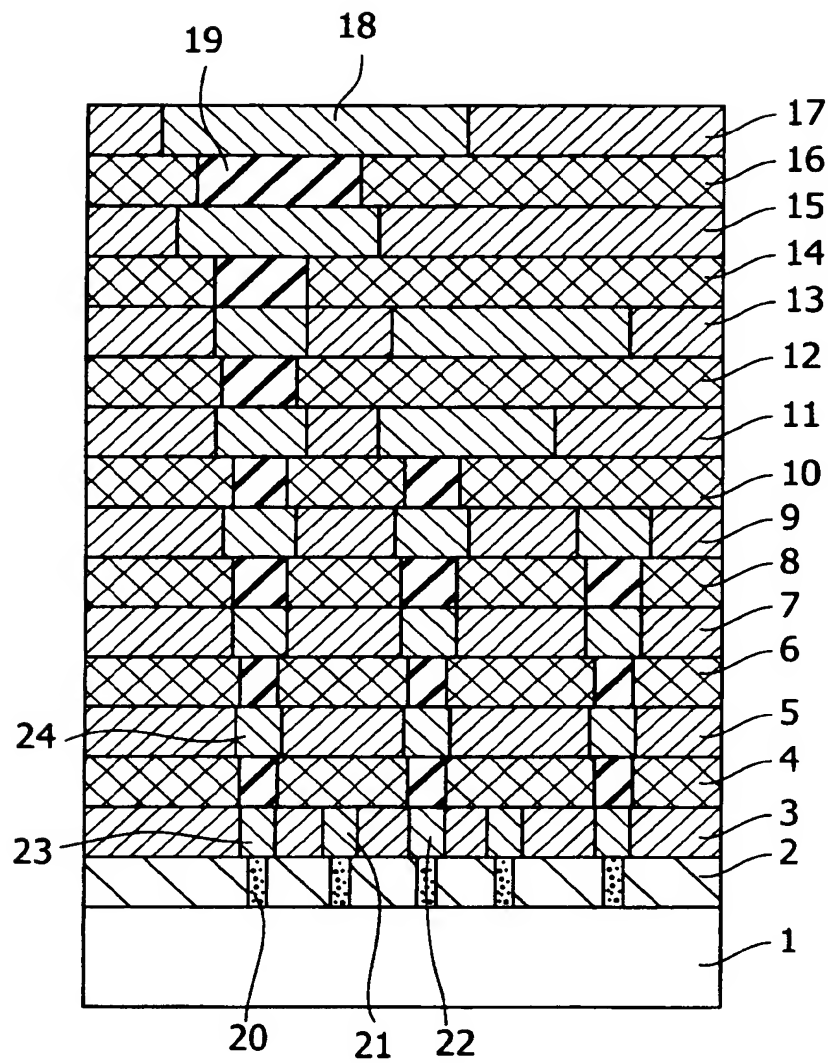
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 コンタクト層の層間絶縁膜
- 3 配線層 (M 1) の層間絶縁膜
- 4 ビア層 (V 1) の層間絶縁膜
- 5 配線層 (M 2) の層間絶縁膜
- 6 ビア層 (V 2) の層間絶縁膜
- 7 配線層 (M 3) の層間絶縁膜
- 8 ビア層 (V 3) の層間絶縁膜
- 9 配線層 (M 4) の層間絶縁膜
- 1 0 ビア層 (V 4) の層間絶縁膜
- 1 1 配線層 (M 5) の層間絶縁膜
- 1 2 ビア層 (V 5) の層間絶縁膜
- 1 3 配線層 (M 6) の層間絶縁膜
- 1 4 ビア層 (V 6) の層間絶縁膜
- 1 5 配線層 (M 7) の層間絶縁膜
- 1 6 ビア層 (V 7) の層間絶縁膜
- 1 7 配線層 (M 8) の層間絶縁膜
- 1 8 金属配線
- 1 9 ビアプラグ
- 2 0 コンタクトプラグ
- 2 1 金属配線
- 2 2 金属配線
- 2 3 金属配線
- 2 4 金属配線

【書類名】

図面

【図 1】

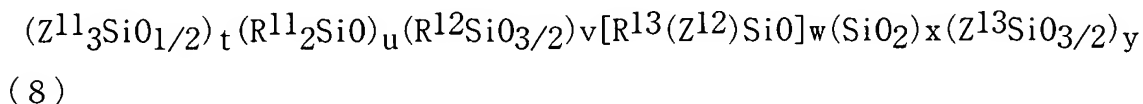
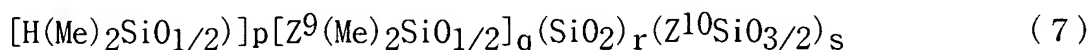
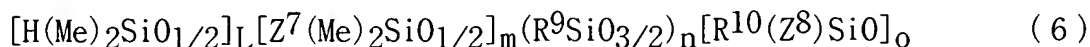
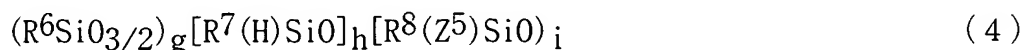
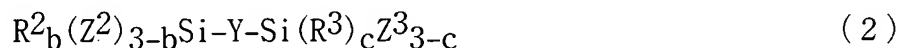


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 誘電特性、密着性、塗膜の均一性、機械強度に優れ、吸湿性を低減化した多孔質膜を形成し得る膜形成用組成物、多孔質膜とその製造方法、及びこの多孔質膜を内蔵する高性能かつ高信頼性を備えた半導体装置を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）と（２）で表される加水分解性ケイ素化合物及びそれらの一部を加水分解縮合した生成物とからなる一群から選ばれる一以上の化合物を１００重量部と、下記一般式（３）～（８）で表される構造の制御された環状又は多分岐状のオリゴマーからなる一群から選ばれる一以上の架橋剤０．１～２０重量部との混合物を、酸又はアルカリ条件にて加水分解縮合を行うことにより得られる膜形成用組成物を用いる。



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7
受付番号	5 0 2 0 1 7 1 2 0 1 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 4 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年11月13日
-------	-------------

次頁無

【書類名】 手続補正書

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-329127

【補正をする者】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 濱田 吉隆

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 番地の 1 信越化学工業株式会社 新機能材料技術研究所内

【氏名】 八木橋 不二夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 中川 秀夫

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 笹子 勝

【その他】 上記発明者、中川 秀夫の住所又は居所の訂正変更は事務処理上の行き違いにより、住所又は居所：大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内と記載すべきところ、誤って記載してしまいました。ここに、変更訂正いたします。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7
受付番号	5 0 3 0 0 6 0 8 5 4 6
書類名	手続補正書
担当官	兼崎 貞雄 6 9 9 6
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 4月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

氏 名

信越化学工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 2 9 1 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社